

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-202858

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 3/36
C08L 25/04
C08L 71/12
//(C08L101/00
C08L 71:02
C08L 77:00)

(21)Application number : 08-030111

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1996

(72)Inventor : YOSHIDA KAZUO

YAMAGUCHI TORU

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molding resin composition having a persistent antistatic property, free from lamellar peeling, excellent in impact resistance, further having excellent characteristics on mechanical strength, heat resistance and moldability, and useful for uses in which defects caused by static electricity are problems.

SOLUTION: This composition comprises (A) 70-97wt.% of a thermoplastic resin, (B) 3-30wt.% of a polyalkylene oxide and/or a polyamide elastomer containing a polyalkylene oxide block, and (C) silicon dioxide filler in an amount of 0.1-30 pts.wt. per 100 pts.wt. of the total amount of the components (A) and (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3617566
[Date of registration]	19.11.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The resin constituent which consists of a (C) silicon-dioxide system bulking agent 0.1 - the 30 weight sections to the total quantity 100 weight section containing 70 - 97 % of the weight of thermoplastics, (B) polyalkylene oxide, and/or a polyalkylene oxide block of the polyamide system elastomer 3 - 30-% of the weight and (A)+ (B).

[Claim 2] (A) The resin constituent according to claim 1 whose thermoplastics is the mixture of styrene resin or styrene resin, and other thermoplastics.

[Claim 3] (A) The resin constituent according to claim 1 whose thermoplastics is the mixture of polyphenylene ether or polyphenylene ether, and other thermoplastics.

[Claim 4] (B) The resin constituent according to claim 1 whose polyamide system elastomer containing polyalkylene oxide and/or a polyalkylene oxide block is a polyamidoimide elastomer.

[Claim 5] (C) The resin constituent according to claim 1 whose silicon-dioxide system bulking agent is wet method white carbon or dry-process white carbon.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new resin constituent excellent in antistatic nature. The polyamide system elastomer containing polyalkylene oxide and/or a polyalkylene oxide block is contained in more detail, and while having continuous antistatic nature, it is related with the resin constituent excellent also in a mechanical property, thermal resistance, and fabrication nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Thermoplastics, such as styrene resin, acrylic resin, polyolefine system resin, polyphenylene ether system resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, polyester system resin, and polyacetal system resin, is cheap, and since it is resin which has the property excellent in each, such as a mechanical property, fabrication nature, thermal resistance, and dimensional stability, it is widely used according to each physical properties and economic merit.

[0003] However, comparatively, surface resistivity is high and, as for these resin, static electricity has the fault of being easy to be charged, by friction etc. Consequently, dust adheres by generating and electrification of static electricity, dirt arises or the processing product has the fault which causes the static electricity failure which is not desirable as for causing incorrect actuation in an electric product etc. Therefore, development of the ingredient with which antistatic nature was given is desired, without spoiling the desirable property of resin original in the application from which these static electricity failures pose a problem.

[0004] By the way, the approach of former versatility is tried as an approach of giving antistatic nature to thermoplastics. For example, the approach of carrying out melting kneading of the surfactant as a common antistatic agent with resin is performed conventionally. However, by this approach, an antistatic agent is gradually lost from the front face of mold goods by use, prolonged surface wiping, or prolonged washing etc., and it has the fault to which the antistatic effectiveness falls.

[0005] In recent years, in order to conquer these faults, the resin constituent excellent in the durability of the antistatic effectiveness which blended the elastomer excellent in the antistatic nature which uses polyalkylene oxide and a polyalkylene glycol as a component is proposed. For example, the resin constituent which blended polyethylene oxide with styrene resin (JP,2-233743,A), the resin constituent (JP,61-73753,A --) which blended the polyamide elastomer with styrene resin JP,63-53226,B, the resin constituent which blended the polyamide elastomer with polyphenylene ether system resin (JP,62-265348,A), The resin constituent (JP,7-8954,B) which blended the polyamidoimide elastomer with thermoplastics, the resin constituent (JP,3-24154,A) which blended the polyamidoimide elastomer with polyphenylene ether system resin are proposed.

[0006] However, although excelled in the durability of the antistatic effectiveness, since the compatibility of an elastomer and thermoplastics excellent in antistatic nature had a limit, mold goods caused stratified exfoliation and these constituents had the problem of shock resistance falling. Moreover, in order to improve stratified exfoliation, although the complicated manufacture approach of mixing the copolymer which has functional groups, such as a carboxyl group with manufacture difficult

at an expensive price, generally is taken, it is not enough, and economically desirable.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the resin constituent which was excellent in shock resistance and was excellent in other mechanical properties, thermal resistance, fabrication nature, etc. by giving continuous antistatic nature to thermoplastics and improving stratified exfoliation.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons find out the polyamide system elastomer containing thermoplastics, polyalkylene oxide, and/or a polyalkylene oxide block, and that the purpose can be attained by blending a silicon-dioxide system bulking agent further, and came to complete this invention based on the knowledge.

[0009] That is, the resin constituent of this invention is a resin constituent which consists of a (C) silicon-dioxide system bulking agent 0.1 - the 30 weight sections to the total quantity 100 weight section containing 70 - 97 % of the weight of (A) thermoplastics, (B) polyalkylene oxide, and/or a polyalkylene oxide block of the polyamide system elastomer 3 - 30-% of the weight and (A)+(B).

[0010] Hereafter, this invention is explained to a detail. this invention -- using -- having -- (-- A --) -- thermoplastics -- [-- (-- A --) -- a component --] -- ***** -- styrene resin -- acrylic -- resin -- polyolefine -- a system -- resin -- polyphenylene ether -- a system -- resin -- a polycarbonate -- a system -- resin -- a polyamide -- a system -- resin -- polyester -- a system -- resin -- polyacetal -- a system -- resin -- and -- these -- a blend -- an object -- etc. -- mentioning -- having .

[0011] As styrene resin, polystyrene, rubber reinforcement polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer (AS resin), styrene-Butadiene Acrylonitrile (ABS plastics), a styrene rubber copolymer-methyl-methacrylate copolymer (MBS resin), a styrene-N-phenyl maleimide-acrylonitrile copolymer, etc. are mentioned, for example. In addition, the polymer obtained by carrying out the polymerization of styrene or a styrene system compound, and the compound that can be copolymerized to the bottom of gum polymer existence or nonexistence is also used.

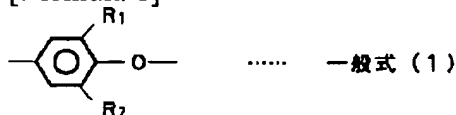
[0012] As an example of a styrene system compound, styrene, alpha methyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, monochlorostyrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, ethyl styrene, etc. are mentioned. Moreover, as a styrene system compound and a compound which can be copolymerized, unsaturated carboxylic acid, such as unsaturated nitrile compound; methacrylic acids, such as acrylic ester (meta); acrylonitrile, such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl acrylate, and a methacrylonitrile, and a maleic anhydride, the anhydride of those, etc. are mentioned.

[0013] Moreover, you may be the polyblend object of the styrene resin known better than before and other thermoplastics. As the example, the polyblend object of a polyblend object with polystyrene or rubber reinforcement polystyrene, a styrene-butadiene block copolymer, or a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer, ABS plastics, the polyblend object of a polycarbonate and ABS plastics, and acrylic resin, the polyblend object of ABS plastics and vinyl chloride resin, etc. are mentioned.

[0014] As polyphenylene ether system resin, mixture with independent or polyphenylene ether and styrene resin of polyphenylene ether, especially rubber reinforcement polystyrene is mentioned. Polyphenylene ether means the homopolymer which has the repeat unit expressed with a general formula (1) and/or (2), or a copolymer.

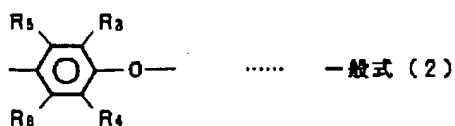
[0015]

[Formula 1]



[0016]

[Formula 2]



(Here, R1, R2, R3, R4, R5, and R6 express the alkyl group of carbon 1-4, an aryl group, a halogen, and hydrogen independently.) However, R5 and R6 It is not hydrogen at coincidence.

[0017] As the example, the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-methyl-6-ethyl-phenylene) ether, the Pori (2, 6-diethyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-ethyl-6-n propyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-methyl-6-n butyl -1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-ethyl-6-isopropyl -1, 4-FENIN) ether, The Pori (2-methyl-6-Krol -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-hydroxyethyl -1, 4-phenylene) ether, homopolymers, such as the Pori (2-methyl-6-chloro ethyl -1, 4-phenylene) ether, - and The copolymer which consists of those repeat units is mentioned, and are indicated by JP,63-301222,A etc. Especially the polyphenylene ether that contains the 2-(dialkyl aminomethyl)-6-methyl phenylene ether unit, the 2-(N-alkyl-N-phenyl aminomethyl)-6-methyl phenylene ether unit, etc. as a substructure is desirable.

[0018] Moreover, the polyphenylene ether which denaturalized with the compound with the carbon-carbon double bond indicated by JP,2-276823,A, JP,63-108059,A, JP,59-59724,A, etc. can also be used. moreover, these polyphenylene ether -- the polymerization degree -- a homopolymer and a copolymer -- intrinsic viscosity [η] (a chloroform solution, 30 degrees C) -- 0.25-1.5 -- the thing of the range of 0.3-1.0 is used suitably preferably.

[0019] this invention -- using -- having -- (-- B --) -- polyalkylene -- oxide -- and/or -- polyalkylene -- oxide -- a block -- containing -- a polyamide -- a system -- an elastomer -- [-- (-- B --) -- a component --] -- the following -- being shown -- a thing -- it is . As polyalkylene oxide, a block or a random copolymer of the polyethylene oxide of the polyethylene glycol obtained considering ethylene glycol as a raw material and the amount of giant molecules obtained considering ethyleneoxide as a raw material, the Pori (1, 2 and 1, 3 propylene oxide) glycol, the Pori (tetramethylene oxide) glycol, the Pori (hexamethylene oxide) glycol, ethylene oxide, and propylene oxide etc. is mentioned.

[0020] The polyamide system elastomer used for this invention is a polyamide elastomer, a polyamidoimide elastomer, etc. which use polyalkylene oxide BURROKKU as a soft segment.

[0021] The polyamide elastomer used for this invention is a copolymer which carries out the soft segment of the polyalkylene oxide block, and uses a polyamide block as a hard segment. detailed -- the carbon number as a hard segment -- six or more amino carboxylic acids, a lactam or the nylon mn salt (a) of $m+n \geq 12$ and the polyol as a soft segment, and the ratio that Pori (alkylene oxide) glycols (b) are specifically consisted of, and is occupied in all the copolymers of the (a) component -- 95-10 -- desirable -- 90-20 -- it is 80 - 30 % of the weight still more preferably.

[0022] A carbon number here as six or more amino carboxylic acids, a lactam, or a nylon mn salt (a) of $m+n \geq 12$ omega-aminocaproic acid, omega-amino enanthic acid, omega-amino caprylic acid, omega-amino pel gon acid, omega-amino capric acid, and 11-amino undecanoic acid, An amino carboxylic acid or caprolactams, such as 12-amino dodecanoic acid, Lactams, such as an ENANTO lactam and capryl, hexamethylenediamine-adipate, Diamine-dicarboxylic acid salts, such as a hexamethylenediamine-sebacic-acid salt and a hexamethylenediamine-isophthalic acid salt, are mentioned, and a caprolactam, 12-amino dodecanoic acid, and hexamethylenediamine-adipate are used especially preferably.

[0023] As a Pori (alkylene oxide) glycol (b), a block or a random copolymer of a polyethylene glycol, the Pori (1, 2 and 1, 3 propylene oxide) glycol, the Pori (tetramethylene oxide) glycol, the Pori (hexamethylene oxide) glycol, ethylene oxide, and propylene oxide etc. is mentioned, and especially a polyethylene glycol is desirable. Moreover, the end of the Pori (alkylene oxide) glycol may be aminated or carboxylated. As for these Pori (alkylene oxide) glycol, the thing of number average molecular weight 500-3000 is used suitably.

[0024] (a) Association of a component and the (b) component can consider an ester bond or amide association according to the end group of the (b) component. The 3rd component, such as dicarboxylic

acid and diamine, can be used according to association. As a concrete synthesis method, it is indicated by JP,56-45419,B, JP,55-133424,A, etc., for example.

[0025] As a dicarboxylic acid component used here, the thing of carbon numbers 4-20 can be considered, and a terephthalic acid, isophthalic acid, a phthalic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid, naphthalene -2, 7-dicarboxylic acid, diphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid like difenoxycarboxylic acid, 1, alicycle group dicarboxylic acid like 4-cyclohexane dicarboxylic acid and a succinic acid, oxalic acid, an adipic acid, and aliphatic series dicarboxylic acid like a sebacic acid can be mentioned. Moreover, as a diamine component, aromatic series diamine, alicycle group diamine, and aliphatic series diamine are mentioned, and the hexamethylenediamine of aromatic series diamine is used suitably.

[0026] The polyamidoimide elastomer used for this invention is a copolymer which carries out the soft segment of the polyalkylene oxide block, and uses a polyamide block as a hard segment.

[0027] As the example, it is the (a) caprolactam indicated by JP,2-255850,A and JP,3-26756,A, the polyamidoimide elastomer which is made to carry out the polymerization of the polyoxy alkylene glycol which contains the polyoxy ethylene glycol of the trivalent or tetravalent aromatic polycarboxylic acids which can form at least one imide ring or these anhydrides, and the (b) (c) number average molecular weight 500-4000 at least 50% of the weight, and changes, and [0028]. Or they are the (a) caprolactam indicated by JP,7-8954,B and JP,4-28762,A, the polyoxy alkylene glycol which contains the polyoxy ethylene glycol of the trivalent or tetravalent aromatic polycarboxylic acids which can form at least one imide ring or these anhydrides, and the (b) (c) number average molecular weight 500-4000 at least 50% of the weight, the polyamidoimide elastomer which is made to carry out the polymerization of the (d) organic diisocyanate compound, and changes.

[0029] The polyamidoimide elastomer used for this invention will not fully be demonstrated in mechanical physical properties, if it is desirable that the relative viscosity which measured 0.5g / 100ml metacresol solution at 30 degrees C is 1.5 or more and it is lower than 1.5. Moreover, it is desirable that it is in 35 - 85% of the weight of the range, and at less than 35 % of the weight, if the content of the (c) component used as the soft segment in this polyamidoimide elastomer is inferior in the antistatic effectiveness and exceeds 85 % of the weight, a mechanical strength is not inferior and desirable [a content]. Especially a desirable thing is a polyamidoimide elastomer from the field of thermal stability or mechanical physical properties in these (B) components.

[0030] In this invention, (C) silicon-dioxide system bulking agent [(C) component] raises the shock resistance of this application resin constituent remarkably as ** and its result of a component required in order to prevent stratified exfoliation of mold goods. Although the reason is not in **, compared with the loadings conventionally blended as a bulking agent, it also sets very a little, and the effectiveness of this invention is demonstrated.

[0031] (C) The silica with larger thing and particle diameter which specifically use nature and a synthetic silica, and a silica as a principal component and which are generally called white carbon as a silicon-dioxide system bulking agent than white carbon etc. is mentioned. These may be used only by kind or can also use two or more sorts together. Especially a desirable thing is the dry-process white carbon and wet method white carbon whose diameter of a primary particle is about 1-100mmicro in these.

[0032] The blending ratio of coal of each component which constitutes this invention resin constituent (A) Still more preferably 75 to 95% of the weight preferably 70 - 97 % of the weight of thermoplastics 80 - 93 % of the weight (B) polyalkylene oxide and/or 3 - 30 % of the weight of polyamide system elastomers, (C) silicon-dioxide system bulking agent receives the total quantity 100 weight section of (A)+ (B) seven to 15% of the weight still more preferably five to 20% of the weight preferably. 0.1 - 30 weight section, 0.3 - 5 weight section and especially the desirable range are under the 2.0 weight sections more than the 0.5 weight section preferably [it is desirable and] to 0.2 - 10 weight section, pan.

[0033] (A) Antistatic nature is not inferior and desirable when thermoplastics exceeds 97 % of the weight. (B) Since the rigidity of a resin constituent is inferior when a polyamide elastomer or a polyamidoimide elastomer is inferior in antistatic nature at less than 3 % of the weight and exceeds 30 %

of the weight preferably, it is not desirable. (C) There is no effectiveness that a silicon-dioxide system bulking agent improves stratified exfoliation under in the 0.1 weight section, and shock resistance is inferior, when exceeding 30 weight sections, antistatic nature falls to fabrication nature or a shock-proof pan, there is no effectiveness beyond it, and it is meaningless.

[0034] A denaturation vinyl polymerization object can be blended with the resin constituent of this invention in order to raise a mechanical property further. With a denaturation vinyl polymerization object, it is obtained by copolymerizing the vinyl compound containing the functional group chosen from a styrene system compound, a carboxyl group or the anhydrous radical of dicarboxylic acid, the imide radical, the epoxy group, and the oxazoline radical. As an example of a styrene system compound, styrene, alpha methyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, monochlorostyrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, ethyl styrene, etc. are mentioned. Moreover, as a vinyl compound containing a functional group, a maleic acid, a maleic anhydride, N-phenyl maleimide, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, styrene-p-glycidyl ether, 2-vinyl-2-oxazoline, 2-isopropenyl-2-oxazoline, etc. are mentioned.

[0035] As an example of this denaturation vinyl *****, a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene-methacrylic-acid copolymer, a styrene-methyl-methacrylate-maleic-anhydride copolymer, a styrene-acrylonitrile-methacrylic-acid copolymer, a styrene-glycidyl methacrylate copolymer, a styrene-vinyl oxazoline copolymer, etc. are mentioned. The content of the vinyl compound containing the functional group in this denaturation vinyl polymer is 1 - 20% of the weight of the range preferably [it is desirable and] to 0.1 - 30% of the weight of the range, and a pan. Moreover, the loadings of these denaturation vinyl polymerization objects are 1 - 20% of the weight of the range preferably [it is desirable and] to all resin constituents to 0.1 - 30% of the weight of the range, and a pan.

[0036] Since antistatic nature should be excelled more, an organic electrolyte or an inorganic electrolyte can be blended with the resin constituent of this invention. By using together the polyalkylene oxide and/or the polyamide system elastomers, and these electrolytes of the aforementioned (B) component, the resin constituent which was superior to that of antistatic nature with the synergistic effect is obtained.

[0037] As an organic electrolyte in which such effectiveness is shown, the organic compound which has an acidic group, its metal salt, ammonium salt, or organic phosphonium salt is mentioned. As the organic compound which has this acidic group, or its metal salt, organic carboxylic acids, such as alkyl sulfonic acids, such as aromatic series sulfonic acids, such as dodecylbenzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, a dodecyl diphenyl ether disulfon acid, naphthalenesulfonic acid, and polystyrene sulfonate, and the Rau Lynne sulfonic acid, and an alpha olefin sulfonic acid, stearin acid, oleic acid, a lauric acid, and polyacrylic acid, those alkali-metal salts, and an alkaline-earth-metal salt are mentioned, for example. Although effectiveness is discovered also in the form of a free acid, it used in the form of an alkali-metal salt or an alkaline earth metal salt preferably, and it is [direction] good, for example, the salt of sodium, a lithium, a potassium, magnesium, and calcium etc. is desirable.

[0038] As organic ammonium salt, quarternary ammonium salt, such as trimethyl octyl ammonium bromide, trimethyl octyl ammonium chloride, cetyl trimethylammonium bromide, and trioctyl methylammonium bromide, is mentioned, for example. As organic phosphonium salt, the fourth class phosphonium salt, such as amyl triphenyl phosphonium bromide and tetrabutyl phosphonium bromide, is mentioned, for example.

[0039] On the other hand as an inorganic electrolyte used for this invention The periodic tables Ia, Ib, IIa, and IIb, VIIa, the nitrate of a VIII group metal, A hydroxide, a halogenide, rhodan salt, a sulfate, phosphate, a carbonate, etc. are mentioned. Specifically AgNO₃, calcium (NO₃)₂, KBr, KNCS, KNO₃, LiNO₃, LiCl, NaBr, Na₂ CO₃, NaH₂ PO₄, Cu (NO₃)₂, ZnSO₄, Zn (NO₃)₂, MgCl₂, Mg (NO₃)₂, MnCl₂, and nickel (NO₃)₂ etc. -- it is mentioned.

[0040] One sort of electrolytes used for this invention may be used, and may be used combining two or more sorts. 0.01 - 5% of the weight of all the resin constituents of the addition of these electrolytes are desirable, and 0.1 - 3% of the weight of its range is more desirable.

[0041] Although the resin constituent of this invention can be manufactured using melting kneading equipment and an extruder, a kneader, a roll, etc. can be used as melting kneading equipment, especially

a suitable thing is an extruder. Although the kneading approach may blend all components together, in case it kneads two or more sorts of thermoplastics, an approach and the (A) component, which blends and kneads the (A) component to that which kneaded the (B) component and the (C) component beforehand, the approach of supplying and kneading the (B) component and the (C) component from the middle of an extruder etc. can be suitably used for it. Although the temperature and time amount which carry out melting kneading change with compounding ratios of each *****, 230-370 degrees C of temperature of the range of 250-340 degrees C are usually preferably suitable for the mixing time for about 0.3 - 3 minutes preferably for 0.1 to 10 minutes again.

[0042] In the resin constituent of this invention, tabular bulking agents, such as fibrous reinforcing agents, such as particle-like inorganic ***** of carbon black and others, carbon fiber, and a glass fiber, a mica, and a glass flake, various kinds of thermostabilizers and light stabilizer-proof, a plasticizer, lubricant, a flame retarder, etc. can be added according to a request. Thus, the resin constituent of obtained this invention can acquire various Plastic solids by approaches, such as the well-known processing approach generally used for shaping of thermoplastics, for example, injection molding, extrusion molding, blow molding, and a vacuum forming.

[0043]

[Embodiment of the Invention] Next, an example explains the gestalt of operation of this invention concretely. However, and it does not limit the contents of this invention. [each following example] [instantiation]

[0044] Each component used in the example and the example of a comparison is as follows.

(A) Component A-1; rubber reinforcement polystyrene (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name, Asahi Chemical polystyrene 403)

A-2; ABS plastics (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name, SUTAI rack ABS 121)

[0045] A-3; 40/60 (weight ratio) of mixture of the Pori (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether and rubber reinforcement polystyrene (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, the trade name, Asahi Chemical polystyrene 403) whose reduced viscosity is 0.43 (inside of 30 degrees C and chloroform).

A-4; 50/50 (weight ratio) of mixture of a polycarbonate (the product made from Japanese JII Plastics, Lexan 121), and ABS plastics (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name, SUTAI rack ABS 121).

[0046] (B) Component B-1; polyethylene glycol (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name Nissan polyethylene-glycol #20000)

B-2; polyethylene oxide (the product made from Akinari Chemical industry, trade name Al Cox R-1000)

[0047] B-3; to 500ml separable flask furnished with a polyamidoimide elastomer stirrer, a nitrogen inlet, and distilling-off tubing Caprolactam 97g, polyoxy-ethylene-glycol 90g of number average molecular weight 1470, 16.4g of trimellitic acid, After teaching diphenylmethane diisocyanate 4.52g with N-N'-hexamethylene-screw (3, 5-G t-butyl-4-hydroxycinnamic-acid amide) 0.3g and dissolving nitrogen at 150 degrees C with a sink by 50 ml/min, the polymerization was carried out at 260 degrees C for 4 hours.

[0048] Subsequently, after adding tetrabutyl orthochromatic titanate 0.3g, it decompressed to 1 torr gradually and the unreacted caprolactam was distilled off out of the system. further -- this temperature -- the bottom of the pressure of 1 torr or less -- a 2-hour polymerization -- carrying out -- light yellow -- the transparent polyamidoimide elastomer (B-1) was obtained. This elastomer contained 49 % of the weight for the polyoxy-ethylene-glycol segment, and relative viscosity (inside of the metacresol 30 degrees C, 0.5 g/100ml) was [190 degrees C and the crystallization temperature of 1.93 and the melting point] 121 degrees C. B-4; polyamide elastomer (ATOChem, trade name PEBAKKUSU 4011)

[0049] (C) Component C-1; wet method white carbon (product [made from Japanese Silica Industry], and trade name nip seal E200A)

C-2; wet method white carbon (the product made from Japanese Silica Industry, the trade name nip seal LP)

C-3; dry-process white carbon (the product made from Japanese Aerosil, trade name Aerosil 300)

C-4; dry-process white carbon by which surface preparation was carried out (the product made from Japanese Aerosil, trade name Aerosil R972)

[0050] Moreover, the obtained resin constituent created the test piece with injection molding, and carried out the physical-properties measurement and the trial which are shown below.

(1) Surface resistivity : it measured with the Mitsubishi Chemical resistivity meter (Huy Lester IP) using the piece of monotonous shaping with a 50mmx90mmx thickness of 2.5mm.

(2) Falling weight impact strength : the general absorption energy value (J: joule) was measured using the piece of monotonous shaping with a 50mmx90mmx thickness of 2.5mm with made in Oriental Energy Machine Factory, the trade name, and the graphic impact circuit tester.

(3) Stratified exfoliation : the test piece for tensile test with a thickness of 3.2mm was repeated and bent, and observation evaluation of the surface desquamative state was carried out. extent of stratified exfoliation -- O: -- it was extremely shown by fitness, O:fitness, and poor x:(severe stratified exfoliation).

[0051]

[Example]

It mixed at the example 1 and a rate which shows 2 each component in Table 1, extrusion kneading was carried out by 240 degrees C and 100rpm using this direction rotation twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, and the pellet of a resin constituent was obtained. Subsequently, the test piece was created with the injection molding machine (ISby Toshiba Machine Co., Ltd.80C is used, and it is cylinder-temperature [of 240 degrees C], die-temperature [of 60 degrees C], and molding cycle 1 minute), and the physical-properties trial was performed by the above mentioned approach. An evaluation result is shown in Table 1.

[0052] It mixed at a rate which shows an example 3 - 8 each component in Table 1, extrusion kneading was carried out by 300 degrees C and 100rpm using this direction rotation twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, and the pellet of a resin constituent was obtained. Subsequently, the test piece was created with the injection molding machine (ISby Toshiba Machine Co., Ltd.80C is used, and it is cylinder-temperature [of 270 degrees C], die-temperature [of 80 degrees C], and molding cycle 1 minute), and the physical-properties trial was performed by the above mentioned approach. An evaluation result is shown in Table 1.

[0053] It mixed at a rate which shows example 9 each component in Table 1, extrusion kneading was carried out by 260 degrees C and 100rpm using this direction rotation twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, and the pellet of a resin constituent was obtained. Subsequently, the test piece was created with the injection molding machine (ISby Toshiba Machine Co., Ltd.80C is used, and it is cylinder-temperature [of 250 degrees C], die-temperature [of 60 degrees C], and molding cycle 1 minute), and the physical-properties trial was performed by the above mentioned approach. An evaluation result is shown in Table 1.

[0054] Extrusion kneading was carried out on the same conditions as example of comparison 1 example 1, and the pellet of a resin constituent was obtained. The result which carried out physical-properties evaluation similarly is shown in Table 1.

[0055] Extrusion kneading was carried-out-on-the-same-conditions as two to example of comparison 4 example 3, and the pellet of a resin constituent was obtained. The result which carried out physical-properties evaluation similarly is shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

表 1

	成分組成 (重量部)							物 性		
	(A)	(B)	(C)	電解質 ¹⁾	酸変性 ²⁾ ビニル重合体			表面低抗率 Ω/\square	落錐衝撃強度 J	層状剝離
実施例 1	A-1 92	B-3 8	C-1 1.5					6×10^{12}	5	○
実施例 2	A-2 92	B-3 8	C-1 2	DBS 0.5				8×10^{11}	34	○
実施例 3	A-3 92	B-3 8	C-3 1.5	DBS 0.5				8×10^{12}	25	◎
実施例 4	A-3 92	B-1 8	C-1 3	DBS 0.5				7×10^{11}	8	○
実施例 5	A-3 90	B-2 10	C-2 1.5	DBS 0.3				8×10^{12}	35	◎
実施例 6	A-3 87	B-4 8	C-3 1.5	DBS 0.5	SMAA 5			4×10^{13}	10	○
実施例 7	A-3 87	B-3 8	C-4 0.8	DBS 0.5	SMAA 5			1×10^{13}	16	○
実施例 8	A-3 85	B-3 15	C-3 2					6×10^{11}	10	○
実施例 9	A-4 92	B-3 8	C-1 2					5×10^{12}	30	○
比較例 1	A-1 92	B-3 8	0					2×10^{13}	2	×
比較例 2	A-2 92	B-1 8	0	DBS 0.5				6×10^{11}	2	×
比較例 3	A-3 92	B-3 8	0	DBS 0.5				2×10^{12}	3	×
比較例 4	A-3 87	B-3 8	0	DBS 0.5	SMAA 5			2×10^{12}	4	×
比較例 5	A-3 99	B-3 1						10^{16} 以上	34	◎

1) 電解質 DBS ; ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

2) 酸変性ビニル重合体 SMAA ; メタクリル酸を8重量%含有するスチレン-メタクリル酸共重合体

[0057]

[Effect of the Invention] It has the description which the resin constituent of this invention has the durability of antistatic nature, and does not have stratified exfoliation, was excellent in shock resistance, and was excellent in other mechanical properties, thermal resistance, fabrication nature, etc. The resin constituent of this invention is useful for the application from which dust adhering by generating and electrification of static electricity, and dirt arising or causing the static electricity failures, such as incorrect actuation, as ingredients, such as housing of housing of a copying machine or facsimile and internal components, television, and the electric product of a videocassette and others, CD-ROM components, and IC relation components, poses a problem.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202858

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int. Cl. ⁶	類別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LTA		C 0 8 L 101/00	LTA
C 0 8 K 3/36	KAH		C 0 8 K 3/36	KAH
C 0 8 L 25/04	KPV		C 0 8 L 25/04	KPV
71/12	LQP		71/12	LQP

(C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-30111	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月25日	(72) 発明者	吉田 和郎 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	山口 徹 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 野崎 鉄也

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止性の持続性を有し、かつ屈伏試験がなく耐衝撃性に優れ、その他の機械的性質、耐熱性、成形加工性などにも優れた特徴を有し、静電気障害を起こすことが問題となる用途に有用な成形用材料を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂70～97重量%、(B) ポリアルキレンオキサイドおよび/またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマー3～30重量%、および(A) + (B) の合計量100重量部に対して、(C) 二酸化ケイ素系充填剤を0.1～30重量部配合して成ることを特徴とする樹脂組成物。

(2)

特開平9-202858

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂70～97重量%、
(B)ポリアルキレンオキサイドおよび／またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマー3～30重量%、および(A)+(B)の合計量100重量部に対して(C)二酸化ケイ素系充填剤0.1～30重量部よりなる樹脂組成物。

【請求項2】 (A)熱可塑性樹脂が、スチレン系樹脂またはスチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (A)熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルと他の熱可塑性樹脂との混合物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (B)ポリアルキレンオキサイドおよび／またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマーがポリアミドイミドエラストマーである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (C)二酸化ケイ素系充填剤が湿式法ホワイトカーボンまたは乾式法ホワイトカーボンである請求項1記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止性に優れた新規な樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ポリアルキレンオキサイドおよび／またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマーを含有し、持続的な帯電防止性を有すると共に機械的性質、耐熱性、成形加工性にも優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂などの熱可塑性樹脂は安価であり、かつ機械的性質、成形加工性、耐熱性、寸法安定性などそれぞれに優れた特性を有する樹脂であるため、それぞれの物性や経済的価値に応じて広く利用されている。

【0003】しかしながら、これらの樹脂は比較的表皮抵抗率が高く摩擦などで静電気が帯電し易いという欠点を有している。その結果、加工製品は静電気の発生や帯電により埃が付着して汚れが生じたり、あるいは電気製品において誤作動を起こすなどの好ましくない静電気障害を招く欠点を有している。したがって、これらの静電気障害が問題となる用途においては、樹脂本来の好ましい特性を損なうことなく帯電防止性が付与された材料の開発が望まれている。

【0004】ところで、熱可塑性樹脂に帯電防止性を付与する方法としては、これまで種々の方法が試みられている。例えば、一般的な帯電防止剤としての界面活性剤

2

を樹脂と溶融混練する方法が従来より行われている。しかし、この方法では長時間の使用、表面拭き取りあるいは洗浄等により成形品の表面から帯電防止剤が徐々に失われ、帯電防止効果が低下する欠点を有している。

【0005】近年では、これらの欠点を克服するためにポリアルキレンオキサイドやポリアルキレングリコールを成分とする帯電防止性に優れたエラストマーを配合した、帯電防止効果の持続性に優れた樹脂組成物が提案されている。例えば、スチレン系樹脂にポリエチレンオキサイドを配合した樹脂組成物(特開平2-233743号公報)、スチレン系樹脂にポリアミドエラストマーを配合した樹脂組成物(特開昭61-73753号公報、特公昭63-53226号公報)、ポリフェニレンエーテル系樹脂にポリアミドエラストマーを配合した樹脂組成物(特開昭62-265348号公報)、熱可塑性樹脂にポリアミドイミドエラストマーを配合した樹脂組成物(特公平7-8954号公報)、ポリフェニレンエーテル系樹脂にポリアミドイミドエラストマーを配合した樹脂組成物(特開平3-24154号公報)などが提案されている。

【0006】しかしながら、これらの組成物は帯電防止効果の持続性に優れているものの、帯電防止性に優れたエラストマーと熱可塑性樹脂との相溶性に制限があるために、成形品が層状剥離を起こしたり、耐衝撃性が低下するなどの問題があった。また層状剥離を改善するために、一般的には高価でかつ製造が難しいカルボキシル基等の官能基を有する共重合体を混合するなどの複雑な製造方法をとっているが十分でなく、経済的にも好ましくない。

30 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性樹脂に持続的な帯電防止性を付与し、かつ層状剥離を改良することにより耐衝撃性に優れ、その他の機械的性質、耐熱性、成形加工性などにも優れた樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂、ポリアルキレンオキサイドおよび／またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマー、さらに二酸化ケイ素系充填剤を配合することによりその目的を達成し得ることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂70～97重量%、(B)ポリアルキレンオキサイドおよび／またはポリアルキレンオキサイドブロックを含有するポリアミド系エラストマー3～30重量%、および(A)+(B)の合計量100重量部に対して(C)二酸化ケイ素系充填剤0.1～30重量部よりなる樹脂組成物である。

(3)

特開平9-202858

3

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる(A)熱可塑性樹脂[(A)成分]としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂およびこれらのブレンド物などが挙げられる。

【0011】スチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、ゴム増強ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、スチレン-ゴム共重合体-メタクリル酸メチル共重合体(MBS樹脂)、スチレン-N-フェニルマレイミド-アクリロニトリル共重合体などが挙げられる。そのほか、スチレンまたはスチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体も用いられる。

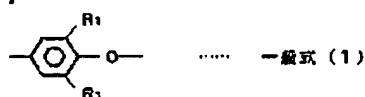
【0012】スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびその無水物等が挙げられる。

【0013】また、従来よりよく知られたスチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂とのポリブレンド物であってもよい。その具体例としては、ポリスチレンまたはゴム増強ポリスチレンとスチレン-ブタジエンブロック共重合体または水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体とのポリブレンド物、ABS樹脂とポリカーボネートのポリブレンド物、ABS樹脂とアクリル樹脂のポリブレンド物、ABS樹脂と塩化ビニル樹脂のポリブレンド物などが挙げられる。

【0014】ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリフェニレンエーテルの単独またはポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂特にゴム増強ポリスチレンとの混合物が挙げられる。ポリフェニレンエーテルとは、一般式(1)及び/または(2)で表される繰り返し単位を有する単体重合体、あるいは共重合体をいう。

【0015】

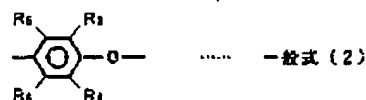
【化1】



【0016】

【化2】

4



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立に炭素1~4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素を表す。但し、 R_1 、 R_2 は同時に水素ではない。)

【0017】その具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテルなどの単体重合体及び、それらの繰り返し単位からなる共重合体などが挙げられ、特開昭63-301222号公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルは特に好ましい。

【0018】また、特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルを用いることもできる。また、これらのポリフェニレンエーテルは、その重合度が単体重合体、共重合体ともに固有粘度 $[\eta]$ (クロロホルム溶液、30℃)で0.25~1.5、好ましくは0.3~1.0の範囲のものが好適に用いられる。

【0019】本発明に用いられる(B)ポリアルキレンオキシドおよび/またはポリアルキレンオキシドブロックを含有するポリアミド系エラストマー[(B)成分]とは、以下に示すものである。ポリアルキレンオキシドとしては、エチレングリコールを原料として得られたポリエチレングリコール、エチレンオキシドを原料として得られた高分子量のポリエチレンオキシド、ポリ(1,2および1,3プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。

【0020】本発明に用いられるポリアミド系エラストマーとは、ポリアルキレンオキシドブロックをソフトセグメントとするポリアミドエラストマーやポリアミ

(4)

特開平9-202858

5

ドイミドエラストマーなどである。

【0021】本発明に用いられるポリアミドエラストマーとは、ポリアルキレンオキサイドブロックをソフトセグメントし、ポリアミドブロックをハードセグメントとする共重合体である。詳しくは、ハードセグメントとしての炭素数が6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは $m+n \geq 12$ のナイロン m n 塩(a)、およびソフトセグメントとしてのポリオール、具体的にはポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)から構成され、かつ(a)成分の全共重合体中に占める比率が95

【0022】ここでいう炭素数が6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは $m+n \geq 12$ のナイロン m n 塩(a)としては、 ω -アミノカブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノベルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムなどのラクタム類、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸塩が挙げられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

【0023】ポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)としては、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2および1,3プロピレノキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレノキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレノキシド)グリコール、エチレノキシドとプロピレノキシドのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられ、ポリエチレングリコールが特に好ましい。また、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの末端をアミノ化またはカルボキシル化してもよい。これらポリ(アルキレンオキシド)グリコールは、数平均分子量500~3000のものが好適に用いられる。

【0024】(a)成分と(b)成分の結合は、(b)成分の末端基に応じてエステル結合またはアミド結合が考えられる。結合に応じてジカルボン酸やジアミンなどの第3成分を用いることができる。具体的な合成法としては、例えば特公昭56-45419号公報、特開昭55-133424号公報などに開示されている。

【0025】ここで用いるジカルボン酸成分としては、炭素数4~20のものが考えられ、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸のような脂環族ジカルボン酸、およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸のような

6

脂肪族ジカルボン酸を挙げるができる。またジアミン成分としては、芳香族ジアミン、脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンが挙げられ、芳香族ジアミンのヘキサメチレンジアミンが好適に用いられる。

【0026】本発明に用いられるポリアミドイミドエラストマーとは、ポリアルキレンオキサイドブロックをソフトセグメントし、ポリアミドブロックをハードセグメントとする共重合体である。

【0027】その具体例としては、特開平2-255850号公報や特開平3-26756号公報に記載されている(a)カプロラクタム、(b)少なくとも1個のイミド環を形成する3価または4価の芳香族ポリカルボン酸あるいはこれらの無水物、(c)数平均分子量500~4000のポリオキシエチレングリコールを少なくとも50重量%含有するポリオキシアルキレングリコールを重合させて成るポリアミドイミドエラストマー、

【0028】あるいは、特公平7-8954号公報や特開平4-28762号公報に記載されている(a)カプロラクタム、(b)少なくとも1個のイミド環を形成する3価または4価の芳香族ポリカルボン酸あるいはこれらの無水物、(c)数平均分子量500~4000のポリオキシエチレングリコールを少なくとも50重量%含有するポリオキシアルキレングリコール、および(d)有機ジイソシアネート化合物を重合させて成るポリアミドイミドエラストマーなどである。

【0029】本発明に用いるポリアミドイミドエラストマーは、0.5グラム/100m²メタクレゾール溶液を30℃で測定した相対粘度が1.5以上であることが好ましく、1.5より低いと機械的物性を十分に発揮されない。また、該ポリアミドイミドエラストマー中のソフトセグメントとなる(c)成分の含有量は35~85重量%の範囲にあることが好ましく、35重量%未満では帯電防止効果が劣り、85重量%を超えると機械的強度が劣り好ましくない。これらの(b)成分の中で特に好ましいのは、熱安定性や機械的物性の面からポリアミドイミドエラストマーである。

【0030】本発明において、(C)二酸化ケイ素系充填剤[(C)成分]は成形品の屈伏強度を防止するために必要な成分であり、その結果として本願樹脂組成物の耐衝撃性を著しく向上させるものである。その理由は明らかではないが、従来充填剤として配合される配合量に比べて極めて少量においても本発明の効果を発揮する。

【0031】(C)二酸化ケイ素系充填剤としては、具体的には天然および合成シリカやシリカを主成分とする一種にホワイトカーボンと呼ばれているもの、粒子径がホワイトカーボンより大きいシリカなどが挙げられる。これらは、一種だけで用いてもよいし、または二種以上を併用することもできる。これらの中で特に好ましいのは、一次粒子径が1~100nm程度の乾式法ホワイトカーボンおよび湿式法ホワイトカーボンである。

(5)

特開平9-202858

7

【0032】本発明樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、(A)熱可塑性樹脂70～97重量%、好ましくは75～95重量%さらに好ましくは80～93重量%(B)ポリアルキレンオキサイドおよび/またはポリアミド系エラストマー3～30重量%、好ましくは5～20重量%さらに好ましくは7～15重量%、(C)二酸化ケイ素系充填剤が(A)+(B)の合計量100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは0.2～10重量部さらに好ましくは0.3～5重量部、特に好ましい範囲は0.5重量部以上2.0重量部未満である。

【0033】(A)熱可塑性樹脂が97重量%を超える場合は帯電防止性が劣り好ましくない。(B)ポリアミドエラストマーまたはポリアミドイミドエラストマーが3重量%未満では帯電防止性が劣り好ましくなく、30重量%を超える場合は樹脂組成物の剛性が劣るため好ましくない。(C)二酸化ケイ素系充填剤が0.1重量部未満では屈伏強度を改善する効果がなく耐衝撃性が劣り、30重量部を超える場合は成形加工性や耐衝撃性さらには帯電防止性が低下し、それ以上の効果が無く意味

【0034】本発明の樹脂組成物には、機械的特性をさらに向上させる目的で変性ビニル重合体を配合することができる。変性ビニル重合体とは、スチレン系化合物とカルボキシ基またはジカルボン酸の無水基、イミド基、エポキシ基、オキサゾリン基から選ばれた官能基を含有するビニル化合物とを共重合することにより得られる。スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレンなどが挙げられる。また、官能基を含有するビニル化合物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、スチレン-p-グリシジリエーテル、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなどが挙げられる。

【0035】該変性ビニル重合体の具体例としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン-ビニルオキサゾリン共重合体などが挙げられる。該変性ビニル重合体中の官能基を含有するビニル化合物の含有量は、好ましくは0.1～30重量%の範囲、さらに好ましくは1～20重量%の範囲である。また、これらの変性ビニル重合体の配合量は、全樹脂組成物に対して好ましくは0.1～30重量%の範囲、さらに好ましくは1～20重量%の範囲である。

【0036】本発明の樹脂組成物には、帯電防止性をよ

8

り優れたものとするために有機電解質または無機電解質を配合することができる。前記(B)成分のポリアルキレンオキサイドおよび/またはポリアミド系エラストマーとこれらの電解質とを併用することにより、相乗効果によって帯電防止性のより優れた樹脂組成物が得られる。

【0037】このような効果を示す有機電解質としては、酸性基を有する有機化合物若しくはその金属塩またはアンモニウム塩若しくは有機ホスホニウム塩などが挙げられる。この酸性基を有する有機化合物若しくはその金属塩としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、ラウリンスルホン酸などのアルキルスルホン酸および α -オレフィンスルホン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ポリアクリル酸などの有機カルボン酸、それらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩が挙げられる。遊離酸の形で効果を発現するが、好ましくはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の形で用いた方が良く、例えばナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの塩などが好ましい。

【0038】有機アンモニウム塩としては、例えばトリメチルオクチルアンモニウムブロミド、トリメチルオクチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムブロミドなどの四級アンモニウム塩が挙げられる。有機ホスホニウム塩としては、例えばアミルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどの四級ホスホニウム塩が挙げられる。

【0039】一方、本発明に用いられる無機電解質としては、周期律表Ia、Ib、IIa、IIb、VIIa、VIII族金属の硝酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、ロタン塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩などが挙げられ、具体的には AgNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 KBr 、 KNCs 、 KNO_3 、 LiNO_3 、 LiCl 、 NaBr 、 Na_2CO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などが挙げられる。

【0040】本発明に用いられる電解質は1種だけ用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの電解質の添加量は、全樹脂組成物の0.01～5重量%が好ましく、0.1～3重量%の範囲がより好ましい。

【0041】本発明の樹脂組成物は、溶融混練装置を用いて製造することができる。溶融混練装置としては、押出機、ニーダー、ロールなどを用いることができるが、特に好適なのは押出機である。混練り方法は、全成分を一括に配合してもよいが、(B)成分と(C)成分とを予め混練りしたものに(A)成分を配合して混練りする方

(5)

特開平9-202858

9

10

法、(A)成分の二種以上の熱可塑性樹脂を混練りする際に押出機の途中から(B)成分と(C)成分とを供給して混練する方法などを適宜用いることができる。溶融混練りする温度及び時間は、各成分の配合比によって異なるが、通常、230～370℃、好ましくは250～340℃の範囲の温度が、また0.1～10分、好ましくは0.3～3分程度の混練時間が適当である。

【0042】本発明の樹脂組成物には、所望に応じカーボンブラックその他の粒子状無機充填剤、カーボン繊維やガラス繊維などの繊維状充填剤、マイカやガラスフレークなどの板状充填剤、各種の熱安定剤や耐光安定剤、可塑剤、滑剤、離染剤などを添加することができる。このようにして得られた本発明の樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂の成形に用いられている公知の加工方法、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形などの方法によって各種成形体を得ることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】次に、実施例により本発明の実施の形態を具体的に説明する。しかし、以下の実施例は、いずれも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。

【0044】実施例および比較例において使用した各成分は以下のものである。

(A)成分

A-1：ゴム補強ポリスチレン（旭化成工業（株）製、商品名、旭化成ポリスチレン403）

A-2：ABS樹脂（旭化成工業（株）製、商品名、スタイラックABS 121）

【0045】A-3：還元粘度が0.43（30℃、クロロホルム中）であるポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテルとゴム補強ポリスチレン（旭化成工業（株）製、商品名、旭化成ポリスチレン403）との40/60（重量比）の混合物。

A-4：ポリカーボネート（日本ジーイープラスチック（株）製、レキサン121）とABS樹脂（旭化成工業（株）製、商品名、スタイラックABS 121）との50/50（重量比）の混合物。

【0046】(B)成分

B-1：ポリエチレングリコール（日本油脂（株）製、商品名、ニッサンポリエチレングリコール#2000

(1)

B-2：ポリエチレンオキサ이드（明成化学工業（株）製、商品名、アルコックスR-1000）

【0047】B-3：ポリアミドイミドエラストマーかき混ぜ機、窒素導入口および図去管を取り付けた500mlセパラブルフラスコに、カプロラクタム97g、数平均分子量1470のポリオキシエチレングリコール90g、トリメリット酸16.4g、ジフェニルメタンジイソシアネート4.52gをN-N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシケ

イ酸アミド）0.3gと共に仕込み、窒素を50ml/minで流しながら、150℃で融解させた後、260℃で4時間重合した。

【0048】次いで、テトラブチルオルソチタネート0.3gを添加した後、徐々に1トールまで減圧して未反応のカプロラクタムを系外に除去した。さらに同温度で1トール以下の圧力下で2時間重合して、淡黄色透明なポリアミドイミドエラストマー（B-1）を得た。このエラストマーは、ポリオキシエチレングリコールセグメントを49重量%を含有し、相対粘度（メタクレゾール中30℃、0.5g/100ml）は1.93、融点は190℃、結晶化温度は121℃であった。B-4：ポリアミドエラストマー（ATO CHEM社、商品名、ベバックス4011）

【0049】(C)成分

C-1：湿式法ホワイトカーボン（日本シリカ工業（株）製、商品名、ニップシールE200A）

C-2：湿式法ホワイトカーボン（日本シリカ工業（株）製、商品名、ニップシールLP）

C-3：乾式法ホワイトカーボン（日本アエロジル（株）製、商品名、アエロジル300）

C-4：表面処理された乾式法ホワイトカーボン（日本アエロジル（株）製、商品名、アエロジルR972）

【0050】また、得られた樹脂組成物は、射出成形により試験片を作成し、以下に示す物性測定ならびに試験を実施した。

(1) 表面抵抗率：50mm×90mm×厚み2.5mmの平板成形片を用い、三菱化学（株）製の抵抗率計（ハイレスターIP）により測定した。

(2) 落錐衝撃強度：50mm×90mm×厚み2.5mmの平板成形片を用い、東洋精機製作所（株）製、商品名、グラフィックインパクトテスターにより全吸収エネルギー値（J：ジュール）を測定した。

(3) 層状剥離：厚さ3.2mmの引張試験片を繰り返し折り曲げ、表面の剥離状態を観察評価した。層状剥離の程度を、◎：極めて良好、○：良好、×：不良（ひどい層状剥離）で示した。

【0051】

【実施例】

実施例1、2

各成分を表1に示す割合で混合し、スクリー径30mmの同方向回転二軸押出機を用いて、240℃、100rpmで押出混練りし、樹脂組成物のペレットを得た。ついで、射出成形機（京芝機械（株）製、S80Cを用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃、成形サイクル1分）で試験片を作成し、前記した方法により物性試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0052】実施例3～8

各成分を表1に示す割合で混合し、スクリー径30mmの同方向回転二軸押出機を用いて、300℃、100

(7)

特開平9-202858

11

rpmで押出混練りし、樹脂組成物のペレットを得た。
 ついで、射出成形機（東芝機械（株）製1S80Cを用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃、成形サイクル1分）で試験片を作成し、前記した方法により物性試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0053】実施例9

各成分を表1に示す割合で混合し、スクリー径30mmの同方向回転二軸押出機を用いて、260℃、100rpmで押出混練りし、樹脂組成物のペレットを得た。

ついで、射出成形機（東芝機械（株）製1S80Cを用い、シリンダー温度250℃、金型温度60℃、成形サイクル1分）で試験片を作成し、前記した方法により物*

12

*性試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0054】比較例1

実施例1と同一の条件にて押出混練りし、樹脂組成物のペレットを得た。同様に物性評価した結果を表1に示す。

【0055】比較例2～4

実施例3と同一の条件にて押出混練りし、樹脂組成物のペレットを得た。同様に物性評価した結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

表 1

	成分組成（重量部）						物 性		
	(A)	(B)	(C)	電解質 ¹⁾	酸溶性 ²⁾ ビニル重合体		表面抵抗率 Ω/\square	耐電圧強度 J	耐熱性
実施例1	A-1 92	B-8 8	C-1 1.5				8×10^{12}	5	○
実施例2	A-2 92	B-3 8	C-1 2	DBS 0.6			8×10^{11}	34	○
実施例3	A-3 92	B-3 8	C-3 1.5	DBS 0.5			8×10^{12}	25	◎
実施例4	A-3 92	B-1 8	C-1 3	DBS 0.5			7×10^{12}	8	○
実施例5	A-3 90	B-2 10	C-2 1.5	DBS 0.3			8×10^{12}	35	◎
実施例6	A-3 87	B-4 8	C-3 1.5	DBS 0.6	SMAA 5		4×10^{12}	10	○
実施例7	A-3 87	B-3 8	C-4 0.8	DBS 0.5	SMAA 5		1×10^{13}	16	○
実施例8	A-3 85	B-3 15	C-3 2				5×10^{11}	10	○
実施例9	A-4 92	B-3 8	C-1 2				5×10^{12}	30	○
比較例1	A-1 92	B-3 8	0				2×10^{11}	2	×
比較例2	A-2 92	B-1 8	0	DBS 0.5			6×10^{11}	2	×
比較例3	A-3 92	B-3 8	0	DBS 0.5			2×10^{12}	8	×
比較例4	A-3 87	B-3 8	0	DBS 0.5	SMAA 5		2×10^{12}	4	×
比較例5	A-3 93	B-3 1					10^{14} 以上	34	◎

1) 電解質DBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

2) 酸溶性ビニル重合体 SMAA：メタクリル酸を8重量%含有するスチレン-メタクリル酸共重合体

【0057】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、帯電防止性の持続性を有し、かつ層状剥離がなく耐衝撃性に優れ、その他の機械的性質、耐熱性、成形加工性などにも優れた特徴を有する。本発明の樹脂組成物は、複写機やファクシミリのハウジングおよび内部部品、テレビ、ビデオカセ*

※ットその他の電気製品のハウジング、CD-ROM部品、IC関係部品等の材料として、静電気の発生や帯電により埃が付着して汚れが生じたり、あるいは誤作動などの静電気障害を起こすことが問題となる用途に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁹

C08L 71:02

77:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所